

**OXIDE SINTERED COMPACT****Publication number:** JP8246140**Publication date:** 1996-09-24**Inventor:** MIZUNUMA SHOHEI; KISHI TOSHITO**Applicant:** SUMITOMO METAL MINING CO**Classification:**

**- international:** C01G19/00; C04B35/457; C04B35/495; C23C14/34;  
H01B13/00; C01G19/00; C04B35/01; C04B35/495;  
C23C14/34; H01B13/00; (IPC1-7): H01B13/00;  
C23C14/34; C01G19/00; C04B35/457; C04B35/495

**- european:****Application number:** JP19950043695 19950303**Priority number(s):** JP19950043695 19950303**Report a data error here****Abstract of JP8246140**

**PURPOSE:** To suppress abnormal electric discharge during sputtering and to stably form an ITO film having low resistance and satisfactory quality by using an  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$  target having a specified compsn. at the time of forming a transparent ITO film excellent in electric by a sputtering method.

**CONSTITUTION:** Fine particle-shaped  $\text{In}_2\text{O}_3$  powder and  $\text{SnO}_2$  powder are blended so that the amt. of  $\text{SnO}_2$  is regulated to 10wt.%, 1wt.% binder is added and they are wet-pulverized in a ball mill for a long time. The resultant powder is heated at a high temp. to remove the binder, the powder is mixed and pulverized again and the resultant powdery mixture is well dried and press-compacted to form a discoid compact. This compact is sintered at a high temp. of 1,500 deg.C in the air to produce a target made of an ITO sintered compact having 87% relative density. This ITO target has a structure consisting of an  $\text{In}_2\text{O}_3$  phase contg.  $\geq 2\%$  Sn atoms allowed to enter into solid soln. and an  $\text{In}_2\text{O}_3$   $\text{SnO}_2$  compd. phase contg. 20-40% Sn atoms, suppresses abnormal electric discharge during sputtering and is used as a superior sputtering target for forming an ITO film.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**JP8246140**

**Title:**  
**OXIDE SINTERED COMPACT**

**Abstract:**

**PURPOSE:** To suppress abnormal electric discharge during sputtering and to stably form an ITO film having low resistance and satisfactory quality by using an  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$  target having a specified compsn. at the time of forming a transparent ITO film excellent in electric by a sputtering method. **CONSTITUTION:** Fine particle-shaped  $\text{In}_2\text{O}_3$  powder and  $\text{SnO}_2$  powder are blended so that the amt. of  $\text{SnO}_2$  is regulated to 10wt.%, 1wt.% binder is added and they are wet-pulverized in a ball mill for a long time. The resultant powder is heated at a high temp. to remove the binder, the powder is mixed and pulverized again and the resultant powdery mixture is well dried and press-compacted to form a discoid compact. This compact is sintered at a high temp. of 1,500 deg.C in the air to produce a target made of an ITO sintered compact having 87% relative density. This ITO target has a structure consisting of an  $\text{In}_2\text{O}_3$  phase contg.  $\geq 2\%$  Sn atoms allowed to enter into solid soln. and an  $\text{In}_2\text{O}_3$   $\text{SnO}_2$  compd. phase contg. 20-40% Sn atoms, suppresses abnormal electric discharge during sputtering and is used as a superior sputtering target for forming an ITO film.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-246140

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 9 月 24 日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/34			C 2 3 C 14/34	A
C 0 1 G 19/00			C 0 1 G 19/00	A
C 0 4 B 35/495			H 0 1 B 13/00	5 0 3 B
35/457			C 0 4 B 35/00	J
// H 0 1 B 13/00	5 0 3			R
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-43695

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 3 月 3 日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋 5 丁目 11 番 3 号

(72) 発明者 水沼 昌平

東京都港区新橋 5 丁目 11 番 3 号 住友金属  
鉱山株式会社内

(72) 発明者 岸 俊人

千葉県市川市中国分 3 丁目 18 番 5 号 住友  
金属鉱山株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 酸化物焼結体

(57) 【要約】

【構成】 インジウム、錫および酸素を主成分とし、焼結体の組織が、錫原子を 2 % 以上固溶している酸化インジウム相と、錫原子を 20 ~ 40 % 含む酸化インジウム・酸化錫化合物相とから構成されている酸化物焼結体。

【効果】 本発明の ITO ターゲットを用いてスパッタリングを行うと、成膜時に異常放電が少ないため、膜欠陥を生じることなくまた TFT や MIM 等の基板上の素子を破壊せずに ITO 膜を形成することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 インジウム、錫および酸素を主成分とし、焼結体の組織が、錫原子を2%以上固溶している酸化インジウム相と、錫原子を20~40%含む酸化インジウム・酸化錫化合物相とから構成されていることを特徴とする酸化物焼結体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、透明導電膜の形成に使用するスパッタリングターゲットとして極めて優れた性能を有する酸化インジウム・酸化錫（以下、「ITO」という）の焼結体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ITO薄膜は、その比抵抗の低さから透明導電膜として注目され、特に表示デバイスの一つである液晶ディスプレイの電極材料として広く用いられている。スパッタリング法等の成膜法の改善により、300℃程度に加熱された基板上に $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の低抵抗な良質のITO膜が成膜可能となっている。

【0003】このような低抵抗の膜を得るために用いるターゲットとして、特開昭62-21751号公報には酸化インジウム粉末と酸化錫粉末を適当な量だけ配合して混合・粉碎を行い、これを成形し仮焼した後再度粉碎を行って粉末とし、得られた仮焼済み粉末を更に成形・焼結して製造されるITO焼結体が開示されている。

【0004】しかし、こうして得られたITO焼結体を用いてスパッタリングを行うと、直流プラズマ放電中に異常放電が起き、TFT等の素子を破壊したり、カラーフィルターやガラス基板上の膜に欠陥を生じ、結果として歩留りが低下するという問題がある。そこで、成膜時の直流プラズマ放電中に、異常放電がなく、より安定的に放電できるターゲットが望まれている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、DCプラズマ放電によるスパッタリング中の異常放電の発生を減らし、基板上の素子の破壊や、膜欠陥の発生を有効に抑制しながら低抵抗で良質の膜を成膜することが可能なITOスパッタリングターゲットとして用いられる酸化物焼結体を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の酸化物焼結体は、インジウム、錫および酸素を主成分とし、焼結体の組織が、錫原子を2%以上固溶している酸化インジウム相と、錫原子を20~40%含む酸化インジウム・酸化錫化合物相とから構成されていることを特徴とする。

## 【0007】

【作用】異常放電はターゲット内部で電気抵抗の高い部分を起点として発生するので、ターゲット全体の電気抵抗は低い方が好ましい。ITOターゲットの組織中の主要な相は酸化インジウム相である。この酸化インジウム相に少量のSn原子が固溶した方が抵抗値は低くなるため、ターゲット全体の抵抗値を下げるためには酸化インジウム相に2重量%以上の錫原子を固溶させることが必要である。また酸化インジウム相には、錫原子は5重量%程度までしか固溶しないため、その結果、5重量%以上の酸化錫を含む焼結体中には、錫を多く含む相が存在することとなる。錫を多く含む相は、具体的には $\text{SnO}_2$ 相、 $\text{SnO}$ 相、金属Sn相、酸化インジウム・酸化錫化合物相等である。これらの各相はいずれも錫を固溶した酸化インジウム相よりも抵抗値が高いため、スパッタリング中により多くの電荷が蓄積され、異常放電の発生

の原因となる。

【0008】本発明は、酸化インジウム相の抵抗値を下げるとともに酸化インジウム相に固溶していない錫原子を、酸化インジウム相との抵抗値の差が最も小さい相として存在させることによってスパッタリング中の異常放電の発生を有効に抑制することを可能にしたものである。

【0009】(ITO焼結体)ITOスパッタリングターゲットとして用いられる本発明の酸化物焼結体の組成は、従来公知のITO焼結体と同様であり、一般に酸化錫の平均組成が5~15重量%であり、酸化インジウムの平均組成が85~95重量%の範囲にある。

【0010】焼結密度は特に限定されないが、DCプラズマによる安定放電を得るため、70%以上が望ましい。特にスパッタリング初期から安定放電を得るためには、85%以上が望ましい。

【0011】焼結体の組織は実質的に、錫原子を2%以上固溶している酸化インジウム相と、錫原子を20~40%含む酸化インジウム・酸化錫化合物相とから構成される。それにより、焼結体全体の平均比抵抗値は $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下となり、焼結体内の比抵抗値のばらつきも20%以内に抑えられる。

【0012】酸化インジウム中の錫原子の固溶度の測定はEPMA分析によって行うことができ、酸化インジウム相、化合物相の存在判定はX線回折によって可能である。またX線回折によって判定できない程度の微量であれば他の相が存在していても差し支えない。

(ITO焼結体の製造)上述した本発明のITO焼結体は以下の方法により製造される。原料粉末には、一次粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下の酸化インジウム粉末と、一次粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の酸化錫粉末を用いる。一次粒径は小さいほど好ましい。これらを目的とするITO焼結体の組成に応じて配合し、必要に応じて適量のバインダーを添加した後、湿式ボールミルで混合する。この混合は、酸化錫粉末を微細に均一分散させるためのに必要な工程であり、24時間以上行うことが望ましい。

【0013】次いで、上記混合粉末を、酸化雰囲気下で熱処理を行うことにより、Sn原子を酸化インジウム相中に十分に固溶させ、また余剰のSn原子を酸化インジ

3

ウム・酸化錫化合物相として形成させる。熱処理の温度は1400℃以上でなくてはならず、1500℃以上、1600℃以下が好ましい。熱処理の時間は3時間以上必要であり、5時間以上とすることが好ましい。

【0014】さらに熱処理後の粉末を用いて再度粉碎した後、成形・焼結を行う。成形は、公知の方法で行うことができ、例えば、適当な金型を用いて、1ton/cm<sup>2</sup>以上の圧力で行われる。焼結は、1400℃以上で行うことが一般的である。熱処理後の粉碎を行わず、成形・焼結工程に、真空ホットプレスのような加圧下での焼結法を用いると、高密度の焼結体を得られ、本発明の効果がより明らかになる。

【0015】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明の優れた効果を説明する。

実施例1・・・BET法によって測定した一次粒子径が0.07μmのIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末と、同じく一次粒子径が0.09μmのSnO<sub>2</sub>粉末とを、SnO<sub>2</sub>が10重量%となるように配合し、これにバインダーとして1重量%程度のバインダーを添加し、ボールミル中で40時間混合・粉碎を行った。この粉末について、酸素中、1500℃にて5時間の熱処理を行った後に、再度ボールミルにて混合・粉碎を20時間行った。この粉末を乾燥し\*

4

\*た後、1ton/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス成形を行い、円盤上の成形体を得た。この成形体について、1500℃の温度で20時間焼結を行い、ITO焼結体を得た。

【0016】得られた焼結体の相対密度は87%であった。また断面を研磨した後、EPMA分析およびX線回折を行った結果、Snが4重量%固溶したIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相とSnを32重量%含む化合物相が確認された。

【0017】上記ITO焼結体を用い、DCマグネトロンスパッタにより、ガラス基板上に成膜を行った。スパッタリング条件は、以下に示す通りである。

【0018】(スパッタリング条件)

スパッタ方式：DCマグネトロンスパッタ装置

基板温度：200℃

ターゲット-基板間距離：60mm

ガス圧：0.05Pa

スパッタ出力：200W

スパッタガス：Ar：O<sub>2</sub>=98：2

異常放電回数は、10時間スパッタした後に、プラズマ放電10分間に発生したアークの数を測定した。測定結果を表1に示す。

【0019】

【表1】

	X線回折の結果	EPMAによるSn量(重量%)		異常放電 の回数 (回/10分)
	焼結体に存在する相	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 相中	化合物相中	
実施例1	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 相、化合物相	4	32	16
実施例2	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 相、化合物相	5	32	4
比較例1	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 相、SnO <sub>2</sub> 相	1	-----	49

【0020】実施例2・・・BET法によって測定した一次粒子径が0.07μmのIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末と、同じく一次粒子径が0.09μmのSnO<sub>2</sub>粉末とを、SnO<sub>2</sub>が10重量%となるように配合し、これにバインダーとして1重量%程度のバインダーを添加し、ボールミル中で40時間混合・粉碎を行った。この粉末について、酸素中、1500℃にて5時間の熱処理を行った。この粉末を乾燥した後、真空ホットプレスを用いて0.7ton/cm<sup>2</sup>の圧力、700℃の温度で焼結を行

い、ITO焼結体を得た。得られた焼結体を実施例1と同様に物性測定を行った結果、相対密度は96%、またSnが5重量%固溶したIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相と、Snを32%含む化合物相が確認された。また焼結体をターゲットとして用い、実施例1と同じ条件でスパッタリング試験を行った。結果を表1に示す。

【0021】比較例1・・・BET法によって測定した一次粒子径が0.07μmのIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末と、同じく一次粒子径が0.09μmのSnO<sub>2</sub>粉末とを、Sn

5

O<sub>2</sub>が10重量%となるように配合し、これにバインダーとして1重量%程度のバインダーを添加し、ボールミル中で40時間混合・粉砕を行った。この粉末を乾燥した後、真空ホットプレスを用いて0.7ton/cm<sup>2</sup>の圧力、700℃の温度で焼結を行い、ITO焼結体を得た。得られた焼結体を実施例1と同様に物性測定を行った結果、相対密度は95%、またSnが1重量%固溶したIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相と、SnO<sub>2</sub>相が確認された。また焼結体をターゲットとして用い、実施例1と同じ条件でスパ

6

ッタリング試験を行った。結果を表1に示す。

【0022】表1より、本発明の酸化物焼結体を用いた場合は、従来のものを用いた場合に比べて、成膜時の異常放電の回数が減少していることがわかる。

【0023】

【発明の効果】本発明のITOターゲットを用いてスパッタリングを行うと、成膜時に異常放電が少ないため、膜欠陥を生じることなくまたTFEやMIM等の基板上の素子を破壊せずにITO膜を形成することができる。